

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08L 23/06
C08K 5/10
E03F 3/04
F16L 9/12

(11) 공개번호 특2003-0049193
(43) 공개일자 2003년06월25일

(21) 출원번호 10-2001-0079340
(22) 출원일자 2001년12월14일

(71) 출원인 삼성중합화학주식회사
충청남도 서산시 대산읍 독곶리 산 222-2번지

(72) 발명자 서강원
서울특별시노원구중계동무지개APT209동1212호

박지용
대전광역시유성구전민동세종APT111동1001호

이용복
충청남도서산시대산읍대산리성화생활관235호

(74) 대리인 김학제
문혜정

심사청구 : 없음

(54) 외압강도가 우수한 하수관용 폴리에틸렌 수지 조성물 및그로부터 제조된 하수관용 파이프

요약

본 발명은 외압강도가 우수한 하수관용 폴리에틸렌 수지 조성물 및 그로부터 제조된 하수관용 파이프에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고밀도 폴리에틸렌 100중량부 당 증상구조의 유기화된 몬모릴로나이트 1~10중량부, 및 에틸렌 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산 안하이드라이드7에틸렌 주쇄에 그라프트된 상용화제 5~30중량부가 용융혼합된 폴리에틸렌 수지 조성물에 관한 것이며, 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물로부터 성형된 파이프는 외압강도 특성이 매우 우수하여 하수관 용도에 적합하다.

색인어

폴리에틸렌, 하수관, 외압강도, 증상구조, 몬모릴로나이트, 상용화제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 외압강도가 우수한 하수관용 폴리에틸렌 수지 조성물 및 그로부터 제조된 하수관용 파이프에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고밀도 폴리에틸렌과 유기화된 몬모릴로나이트, 및 상기 유기화된 몬모릴로나이트와 폴리에틸렌 사이의 접착성을 높여 주는 상용화제를 포함하는 수지 조성물 및 상기 수지 조성물을 사용하여 제조된 하수관용 파이프에 관한 것이다.

오수 및 폐수 수송용 파이프를 제조하는데 있어서 폴리에틸렌, 특히 고밀도 폴리에틸렌을 사용하는 것은 널리 알려져 있다. 이러한 하수관용 파이프가 안전성과 장기간의 수명을 갖기 위해서는 적절한 환경응력균열저항성(ESCR성)을 유지하면서, 토압 등 외부하중에 대하여 매우 높은 내성(외압강도)을 나타내는 것이 필수적이다.

외압강도는 폴리에틸렌의 결정화도에 크게 좌우되는 물성으로 알려져 있다. 따라서, 폴리에틸렌 자체의 결정화도, 즉 밀도를 높여 외압강도를 향상시킬 수는 있으나, 반대급부적으로 환경응력균열저항성의 현저한 저하를 초래하는 문제점이 있다.

이에 대한 대안으로, 미세 무기입자를 첨가하여 폴리에틸렌 파이프의 기계적 물성을 향상시키는 방법으로서 대한민국 특허공개 제 1999-013671호에서는 층상구조의 탈크를 폴리에틸렌 수지에 첨가하여 수지 조성물을 제조하였는데, 이러한 조성물은 탈크입자에 의한 외관불량 문제 및 폴리에틸렌 수지와 탈크의 상용성의 저하로 인해 탈크 첨가량의 제한이 있으며, 따라서 물성개량의 효과가 크지 않은 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 폴리에틸렌 수지에 층상구조의 유기화된 몬모릴로나이트, 및 상기 두 성분의 상용화제를 용융혼합하여 판상의 몬모릴로나이트의 층간에 폴리에틸렌 수지가 균일하게 삽입될 수 있도록 함으로써 현저히 개선된 외압강도를 갖는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공함을 목적으로 한다.

즉, 본 발명의 한 측면은 고밀도 폴리에틸렌 100중량부 당 층상구조의 유기화된 몬모릴로나이트 1~10중량부, 및 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산 안하이드라이드와 폴리에틸렌 주쇄에 그래프팅된 상용화제 5~30중량부가 용융혼합된 폴리에틸렌 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 다른 측면은 상기 수지 조성물을 사용하여 제조된 우수한 외압강도의 하수관용 파이프에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에 있어서, 폴리에틸렌이란 에틸렌 단독중합체는 물론, 에틸렌과 1종 이상의 단량체 간의 공중합체를 의미한다. 상기 공중합 단량체로는, 예를 들어, 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1과 같은 4~6개의 탄소원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알파 올레핀이 사용가능하다. 본 발명에 따른 수지 조성물에 유리하게 사용되는 에틸렌 공중합체의 예를 들면, 에틸렌과 부텐 또는 헥센의 공중합체, 또는 에틸렌 및 에틸렌과 부텐 또는 헥센의 혼합물을 연속 중합하여 얻은 두 가지 분자량 분포를 갖는 공중합체가 있다. 특히 에틸렌 및 에틸렌과 부텐의 혼합물을 연속 중합하여 얻은 두 가지 분자량 분포를 갖는 공중합체가 매우 적합하다.

본 발명에 따른 수지 조성물에 사용되는 폴리에틸렌으로는 ASTM D1238에 따라 190℃, 5kg 하중하에서 측정했을 때의 용융지수가 0.5g/10분 내지 5g/10분이고, ASTM D1505에 따라 측정된 23℃에서의 밀도가 최소한 940kg/m³, 바람직하게는 950kg/m³ 이상인 고밀도 폴리에틸렌이 적합하다.

한편, 본 발명에서 유기화된 몬모릴로나이트로는 제3급 또는 제4급 양모늄염으로 이온교환되어 있으며 층상구조를 갖는 몬모릴로나이트가 사용된다. 예를 들어, 나노클레이사의 클로이사이트(Cloisite)가 사용가능하다. 상기 층상구조의 유기화된 몬모릴로나이트의 층간 거리는 XRD로 측정시 15Å 이상인 것이 적합하다. 층간 거리가 15Å 보다 작은 경우에는 폴리에틸렌이 용이하게 삽입되기 어려워, 균일한 몬모릴로나이트의 분산이 곤란한 문제점이 있다.

본 발명의 수지 조성물에 있어서, 상기 유기화된 몬모릴로나이트의 사용량은 상기 고밀도 폴리에틸렌 100중량부당 1~10중량부인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3~7중량부이다. 만일 유기화된 몬모릴로나이트의 사용량이 1중량부 미만이면 본 발명에서 목적하는 기계적 물성 향상 효과가 거의 없는 반면, 10중량부를 초과하면 용이한 분산성 및 가공성을 얻기가 어렵다.

또한, 본 발명에서는 상기 고밀도 폴리에틸렌과 중상구조의 유기화된 몬모릴로나이트 두 성분의 상용화제로서, 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산 안하이드라이드가 폴리에틸렌 주체에 그라프팅된 화합물을 사용한다. 이러한 화합물은 통상의 그라프팅 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 선형 저밀도 폴리에틸렌 또는 저밀도 폴리에틸렌 또는 고밀도 폴리에틸렌에 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산 안하이드라이드를 반응개시제의 존재 하에 폴리에틸렌의 용융온도 이상에서 일축 또는 이축 압출기를 통해 압출하거나, 또는 배치형 믹서 등과 같은 통상의 용융혼합 장치를 이용한 반응압출법에 의해 그라프팅시켜 제조될 수 있다. 이와 달리, 반응기에서 에틸렌 단량체와 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산 안하이드라이드 및 반응개시제를 혼합하여 화학반응 등에 의해 제조할 수도 있다.

본 발명의 수지 조성물에 있어서, 상기 상용화제의 사용량은 상기 고밀도 폴리에틸렌 100중량부당 5~30중량부인 것이 바람직하다. 만일 상용화제의 사용량이 5중량부 미만이면 본 발명에서 목적하는 상용성 향상 효과가 거의 없는 반면, 30중량부를 초과하면 기계적 물성이 저하된다.

상술한 성분들 이외에도, 본 발명에 따른 수지 조성물은 안정화제(예를 들어, 내산제, 산화방지제 또는 자외선 안정화제) 및 가공보조제와 같은, 에틸렌 중합체에 사용가능한 각종 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 이들 첨가제의 총 함량은 폴리에틸렌 100 중량부 당 일반적으로 1중량부 이하이고, 바람직하기로는 0.5중량부 이하이다. 또한, 본 발명에 따른 수지 조성물은 안료를 함유할 수도 있다. 일반적으로 안료의 함량은 전체 조성물의 5중량%를 초과하지 못하고, 바람직하게는 3중량% 이하인 것이 좋다.

본 발명에 따른 수지 조성물의 제조는 통상의 폴리에틸렌 수지 조성물 제조방법을 따른다. 즉, 일반적인 이축압출기를 이용하여 고밀도 폴리에틸렌 100중량부, 유기화된 몬모릴로나이트 1~10중량부 및 상용화제 5~30중량부, 그리고 선택적으로 내산제 0.01~0.5중량부 및 산화방지제 0.01~0.5중량부를 헨셀믹서를 이용하여 균일하게 혼합한 후, 그 혼합물을 압출기의 주공급부에 투입하고 150~220℃의 온도에서 용융 압출하여 혼련함으로써 완수된다. 최종적으로 수득되는 수지 조성물은 펠렛 형태인 것이 바람직하다.

이와 같이 제조된 본 발명의 수지 조성물은 직관 또는 스파이럴관과 같은 일반적인 하수관 파이프 제조에 모두 적용될 수 있다. 본 발명의 수지 조성물로부터 성형된 파이프는 현저히 향상된 외압강도를 나타내기 때문에, 종래의 폴리에틸렌 소재 대비 최종 파이프의 두께를 획기적으로 감소시킬 수 있는 장점을 가진다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 후술하는 실시예(및 비교예)에 사용된 각종 기호 및 단위의 정의는 다음과 같다:

D = ASTM D 1505에 따라 23℃에서 측정된 표준밀도(kg/m³)

MI₅ = ASTM D1238에 따라 190℃에서 5kg의 하중하에 측정된

용융지수(g/10분)

RS = 외경 110mm, 두께 10mm의 파이프에 ISO9969에 의해 측정된

외압강도 (kN/m²)

TS = 2mm 압축시험으로 ASTM D638에 의해 측정된 항복점 인장강도(kg/cm²)

FM = 4mm 압축시험으로 ASTM D 747에 의해 측정된 굴곡강도(kg/cm²)

ESCR = 2mm 압축시험으로 ASTM D1693에 의해 50% 파괴시점으로 측정된

환경응력균열성장성(시간)

실시예 1~3

하기 표 1에 기재된 조성에 따라 각 성분들을 평량하여 헨셀 믹서로 균일하게 혼합한 다음, 이축 압출기(JSW社, 스터류 직경 50mm)로 210℃의 온도에서 용융 압출하여 펠렛화하였다. 수득된 수지 펠렛은 0.5g/10분의 MI₅와 959kg/m³의 밀도를 나타내었다. 상기 수지 펠렛을 압축하여 쉬트로 성형하고, 아울러 단일-스크류형 압출기(바텐필드社)로 200℃의 가공온도에서 파이프를 성형하였다. 상기 쉬트 및 파이프의 물성을 상술한 시험규격에 따라 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

비교예 1

상용화제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 하기 표 2에 기재된 조성에 따라 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 수지 펠렛을 제조하고, 쉬트 및 파이프로 성형한 다음 물성을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

비교예 2

상용화제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 하기 표 2에 기재된 조성에 따라 상기 실시예 2와 동일한 방식으로 수지 펠렛을 제조하고, 쉬트 및 파이프로 성형한 다음 물성을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

비교예 3

유기화된 몬모렐로나이트와 상용화제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 하기 표 2에 기재된 조성에 따라 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 수지 펠렛을 제조하고, 쉬트 및 파이프로 성형한 다음 물성을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

[표 1]

항 목		실시예 1	실시예 2	실시예 3
합량 (중량부)	HDPE 1)	100	100	100
	클로이사이트 15A 2)	1	10	5
	상용화제 3)	5	30	15
	페놀계 산화방지제 4)	0.05	0.05	0.05
	포스파이트계 산화방지제 5)	0.1	0.1	0.1
	칼슘스테아레이트	0.1	0.1	0.1
	카본블랙	2.3	2.3	2.3
수지 조성물의 기본물성	MI 5	0.50	0.61	0.49
	D	0.959	0.965	0.962
파이프 및 쉬트의 물성	RS	140	155	158
	TS	272	269	271
	PM	15600	16300	15100
	ESCR	556	651	598

[표 2]

항 목		비교예 1	비교예 2	비교예 3
합량 (중량부)	HDPE 1)	100	100	100
	클로이사이트 15A 2)	1	10	-
	상용화제 3)	-	-	-
	페놀계 산화방지제 4)	0.05	0.05	0.05
	포스파이트계 산화방지제 5)	0.1	0.1	0.1
	칼슘스테아레이트	0.1	0.1	0.1
	카본블랙	2.3	2.3	2.3
수지 조성물의	MI 5	0.42	0.40	0.45

기분물성	밀도	0.959	0.963	0.951
파이프 및 쉬드의 물성	RS	123	121	110
	TS	271	267	270
	FM	9800	10500	9500
	ESCR	485	483	550

[주]

- 1) HDPE: 0.5g/10분의 MI₅와 950kg/m³의 밀도를 갖는 이중 분자량 분포(bimodal)를 갖는 고밀도 폴리에틸렌 파우더
- 2) 클로이사이트 15A: 제4급 암모늄염으로 유기화된 층간거리 31Å의 몬모릴로나이트(나노클레이社)
- 3) 상용화제: 말레익안하이드라이드 그래프팅 폴리에틸렌(말레익안하이드라이드와 고밀도 폴리에틸렌(밀도: 950kg/m³; MI₅: 0.6g/10분)을 반응개시제의 존재 하에 이축 압출기에서 용융 혼합하여 제조된 것으로, 0.4g/10분의 MI₅ 및 951kg/m³의 밀도를 가진)
- 4) 페놀계 산화방지제: 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디테트라부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)
- 5) 포스파이트계 산화방지제: 트리(2,4-디테트라부틸페닐)포스파이트

상기 표 1 및 표 2의 비교로부터 알 수 있듯이, 유기화된 몬모릴로나이트와 아울러 상용화제를 함유하는 실시예 1~3의 수지 조성물이 상용화제를 함유하지 않는 비교예 1~2의 수지 조성물 및 유기화된 몬모릴로나이트와 상용화제 양자를 전혀 함유하지 않는 비교예 3의 수지 조성물에 비하여, 파이프로 성형시 현저하게 개선된 외압강도 특성을 시험하였다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물을 사용함으로써 외압강도 특성이 매우 우수하여 하수관 용도에 적합한 파이프를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고밀도 폴리에틸렌 100중량부 당 층상구조의 유기화된 몬모릴로나이트 1~10중량부, 및 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산 안하이드라이드가 폴리에틸렌 주쇄에 그래프팅된 상용화제 5~30중량부가 용융혼합된 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 고밀도 폴리에틸렌이 ASTM D1238에 따라 190℃, 5kg 하중하에서 측정했을 때의 용융지수가 0.5~5g/10분이고, ASTM D1505에 따라 측정된 23℃에서의 밀도가 940kg/m³ 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 층상구조의 유기화된 몬모릴로나이트가 제3급 또는 제4급 암모늄염으로 이온교환되어 있는 층상구조의 몬모릴로나이트인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 4.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 층상구조의 유기화된 몬모릴로나이트의 층간 거리가 15Å 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 5.

제 1항의 폴리에틸렌 수지 조성물을 사용하여 제조된 하수관용 파이프.